

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-256308

(43)Date of publication of application : 21.09.1999

(51)Int.Cl.

C23C 8/18  
C21D 1/76  
H01L 21/31  
// C22C 38/00  
C22C 38/44

(21)Application number : 10-080424

(71)Applicant : SUMIKIN STAINLESS KOKAN KK

(22)Date of filing : 12.03.1998

(72)Inventor : CHIYOUBA HAJIME  
TASHIRO ARITSUGU

## (54) FORMATION OF COATING FILM ON INNER SURFACE OF STAINLESS STEEL PIPE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remarkably improve the working efficiency and to form a uniform coating film having high performance by making a process being a continuous process using a simple means to the process, in which the passive-state coating film is formed at the high temp. and forcedly cooled, in a method for forming the passive-state coating film on the inner surface of a long stainless steel pipe.

SOLUTION: In the method for forming the passive-state coating film on the inner surface of the stainless steel pipe, the steel pipe is inserted into a heating furnace in the longitudinal direction thereof and heated to raise the temp., executed to soaking and cooled to lower the temp. while advancing this pipe in the furnace so as to execute the coating film formation in the soaking part. At this time, coating film-formation treating gas of H<sub>2</sub> gas or H<sub>2</sub>+Ar mixed gas controlled to -55° C—70° C dew point, is supplied into the inner part of the steel pipe from a flexible gas pipe fitted to the rear end part of the steel pipe and the soaking temp. is regulated to 700-1100° C to form the passive-state film consisting essentially of chromium oxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256308

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 8/18

C 2 3 C 8/18

C 2 1 D 1/76

C 2 1 D 1/76

F

G

H 0 1 L 21/31

H 0 1 L 21/31

E

// C 2 2 C 38/00

3 0 2

C 2 2 C 38/00

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-80424

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月12日

(71) 出願人 591110171

住金ステンレス鋼管株式会社  
茨城県猿島郡総和町丘里 3 番 2

(72) 発明者 丁場 源

神奈川県藤沢市川名 1-14-1 住金ステンレス鋼管株式会社内

(72) 発明者 田代 有嗣

神奈川県藤沢市川名 1-14-1 住金ステンレス鋼管株式会社内

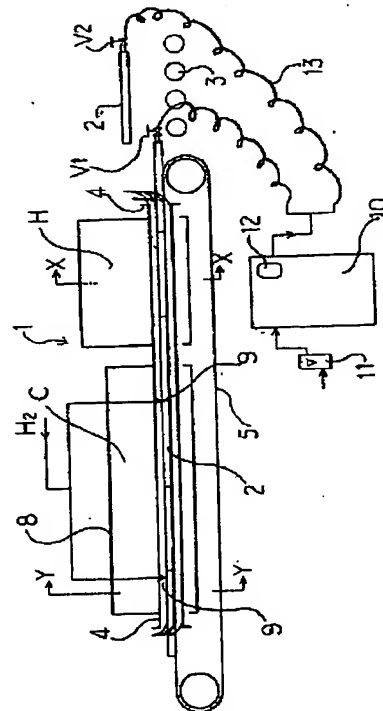
(74) 代理人 弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼管内面の被膜形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 長尺ステンレス鋼管内面に不動態被膜を形成する方法において、高温で不動態被膜を形成し、かつ強制冷却する工程を簡易な手段を用いて連続化することにより作業効率の著しい向上と高性能の均一な被膜の形成を図る。

【解決手段】 ステンレス鋼管内面に不動態被膜を形成する方法において、鋼管を長手方向に加熱炉に挿入して該炉内を前進させながら昇温加熱、均熱、降温冷却、均熱部において被膜形成を行うようにし、その際、鋼管の後端に装着した可撓性ガス管から鋼管内面に露点 $-5^{\circ}\text{C}$ 〜 $-7^{\circ}\text{C}$ に制御された $\text{H}_2$ ガスまたは $\text{H}_2 + \text{Ar}$ 混合の被膜形成処理ガスを供給し、均熱温度を $700^{\circ}\text{C}$ 〜 $1100^{\circ}\text{C}$ として $\text{Cr}$ 酸化物を主体とする不動態膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ステンレス鋼管内面に不動態被膜を形成する方法において、鋼管を長手方向に加熱炉に挿入して該炉内を前進させながら昇温加熱、均熱、降温冷却し、均熱部において被膜形成を行うようにし、その際、鋼管の後端に装着した可撓性ガス管から鋼管内面に被膜形成処理ガスを供給し、鋼管の端部が該炉の挿入側の一定の位置まで前進したときに該ガス管を外して、鋼管の後端部と該炉内に挿入する次の鋼管の先端部とを鋼管内部を塞ぐことがないようにジョイント部材で接続し、該次の鋼管に装着したガス管から該次の鋼管内部に被膜形成処理ガスを再度供給し、この一連の操作を繰り返すことにより複数の鋼管を連続的に繋げて加熱炉に挿入しながら繋がった複数の鋼管内面に被膜形成処理ガスを流通させ、炉の排出口に達した鋼管の先端から該処理ガスを排出するようにして、炉内に連続挿入される鋼管内面に不動態被膜を形成することを特徴とするステンレス鋼管内面の被膜形成方法。

【請求項 2】 ステンレス鋼管がフェライト系ステンレス鋼管であり、被膜形成処理ガスが露点  $-5^{\circ}\text{C}$   $\sim -6^{\circ}\text{C}$  に制御された  $\text{H}_2$  ガスまたは  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  混合ガスであり、均熱温度を  $700 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  として  $\text{Cr}$  酸化物を主体とする不動態膜を形成することを特徴とする請求項 1 記載のステンレス鋼管内面の被膜形成方法。

【請求項 3】 ステンレス鋼管が  $\text{Al} + \text{Si}$  を  $1 \sim 6\%$  含有するステンレス鋼管であり、被膜形成処理ガスが露点  $-5^{\circ}\text{C}$   $\sim -7^{\circ}\text{C}$  に制御された  $\text{H}_2$  ガスまたは  $\text{H}_2 + \text{Ar}$  混合ガスであり、均熱温度を  $600 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  として  $\text{Al}$  酸化物および／または  $\text{Si}$  酸化物を主体とする不動態膜を形成することを特徴とする請求項 1 記載のステンレス鋼管内面の被膜形成方法。

【請求項 4】 加熱炉がマッフル炉であり、マッフル管内に不活性ガスを流してステンレス鋼管外面を光輝焼鈍仕上げすることを特徴とする請求項 1 記載のステンレス鋼管内面の被膜形成方法。

【請求項 5】 マッフル管の外側に水冷槽を設け、マッフル管内を移動中のステンレス鋼管を強制冷却することを特徴とする請求項 1 記載のステンレス鋼管内面の被膜形成方法。

【請求項 6】 請求項 1  $\sim$  5 記載の方法に使用する被膜形成処理ガス供給装置であって、ガス成分調整器、該ガス成分調整器に接続したガス供給用の可撓性ガス管、該可撓性ガス管の先端に接続されてなりステンレス鋼管の後端に着脱自在に装着されるガス供給口からなることを特徴とする被膜形成処理ガス供給装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、長尺のステンレス鋼管、特に半導体製造プロセス、高真空装置等の高潔度を要求される装置の配管材として適するステンレス鋼管

の内面のみに  $\text{Cr}$  酸化物、 $\text{Al}$  酸化物、 $\text{Si}$  酸化物などの不動態被膜を酸化性ガスにより均一に形成する方法および該方法に使用する被膜形成処理ガスの供給装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体製造プロセスでは、比較的安定な一般ガス ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ) から反応性、腐食性および毒性の強いフッ素系、塩素系などのプロセスガスやクリーニングガスが使用される。これらのガスを使用する配管やチャンバーの材料には、ガスとの反応性、耐腐食性の他、強度、加工性、溶接性、管内外表面の仕上げ研磨性等を考慮して、オーステナイト系またはフェライト系のステンレス鋼が使用されており、より適するステンレス鋼材料の開発が進められている。ステンレス鋼は、乾燥ガス雰囲気では耐蝕性に優れているが、フッ素系や塩素系のガス雰囲気中で水分が存在する場合は容易に腐食されてしまうという問題がある。このため、ステンレス鋼管の表面を仕上げ研磨した後に何らかの耐蝕性処理が必要になる。

【0003】 耐蝕性処理方式としては、耐蝕性金属のメッキ方法や硝酸溶液中に浸漬して不動態被膜を形成する方法なども考えられるが、湿式の方法であるため、配管やチャンバー内面に水分や処理液が残留し、半導体製造プロセスの配管用ステンレス鋼管としては適さず、これに代わる方法としてドライガス雰囲気による不動態被膜の形成が着目され種々の方法が開発されている。

【0004】 例えば、酸化性雰囲気で  $500^{\circ}\text{C}$  程度に  $1 \sim 2$  時間程度加熱して金属表面に薄い  $\text{Cr}$  の酸化物被膜を作る方法（特開昭 63-169391 号公報、特開平 1-31956 号公報、特開平 1-87760 号公報、特開平 1-198463 号公報、特開平 2-141566 号公報）が知られている。また、水素ガスまたは水素と不活性ガスとの混合ガス中に  $4 \text{ ppm}$  未満の酸素または  $500 \text{ ppb}$  未満の水分を含有するガス雰囲気、あるいは  $500 \text{ ppb} \sim 2\%$  の水分を含有するガス雰囲気中で  $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$  に加熱して酸化被膜を形成する方法（特開平 6-41629 号公報、特開平 6-116632 号公報、特開平 7-233476 号公報）も知られている。

【0005】 比較的高温で加熱する方法としては、 $\text{H}_2$  雰囲気中で  $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  で加熱して水切れ性と耐蝕性を向上する方法（特許 2541011 号公報）、 $\text{H}_2$  ガスを流しながら固溶体熱処理して  $\text{Cr}$  酸化物被膜を形成し、水切れ性と耐蝕性を向上する方法（特開平 4-350180 号公報）、酸素  $10 \text{ ppm}$  以下かつ水蒸気  $10 \text{ ppm}$  以下の雰囲気中で  $750 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  で加熱する方法（特開平 7-62520 号公報）が知られている。また、 $1 \sim 6$  重量%の高  $\text{Al}$  含有のステンレス鋼を微量の  $\text{O}_2$  を含む不活性ガス雰囲気または大気中で  $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$  に  $1 \sim 2$  時間加熱して  $\text{Al}$  の酸化物被膜を形成

する方法（特開平 7-60099 号公報）も知られている。

【0006】このような不動態被膜の形成装置としては、特開平 2-43353 号公報には、ステンレス鋼管の片側端部からガスを導入し、他の端部から排気し、ステンレス鋼管の内表面から脱離した水分などの不純物を酸化処理炉の外に排気することによりステンレス鋼管をドライな酸化処理雰囲気中で加熱酸化せしめ、これにより酸化処理雰囲気中の水分濃度を目的とする値以下に下げることができ、金属表面に良好な不動態被膜を形成可能としたものが開示されている。さらに、特開平 3-111552 号公報には、酸化炉を用いたステンレス鋼管の酸化処理装置を改良したものとして、ステンレス鋼管の両端にガス導入用の中空保持体と、ガス排出用の中空保持体を設け、鋼管を炉内に挿入した後バッチごとに炉内ガスをパージした後、ベーキングして出口からの水分量が 5ppb 以下になった後に O<sub>2</sub> などの水分濃度 10ppb 以下のドライな酸化性ガスを鋼管内面に供給して酸化処理を開始するステンレス鋼管酸化処理装置が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】半導体デバイスの製造プロセスに使用されるステンレス鋼管内部は、腐食性ガスによる腐食生成物の発生を防止するために鋼管内部を耐蝕性に優れたものとする必要がある。また、ステンレス鋼管内でパーティクルが出ないこと、水分の乾き性が良好なことも求められ、半導体チップの高集積化、シリコンウエハの大型化、エピタキシャルウエハの需要の高まりとともに、高耐蝕性ステンレス鋼管の要求が強まっている。

【0008】ステンレス鋼管内面を被膜形成処理雰囲気とするためには鋼管内面に被膜形成処理ガスを流す必要がある。このため、従来、これらの鋼管を加熱炉内に装填し、酸化性ガスを炉内、または鋼管内面にのみ流して処理する方法が提案されている。しかし、処理対象となるこれらの鋼管は通常約 4m 程度の長尺管として製造されており、小中径鋼管が一般的であり、特に 1/4~1/2 インチの内径の小さい鋼管では鋼管内にガスが流れにくく滞留しやすいなどの問題がある。また、各鋼管の端部に被膜形成処理ガスの供給口を接続した場合も、その供給口は炉内にあるため、酸化性ガスが炉内の鋼管外面に流出して内面に比べて汚染されている外面に接触したガスが鋼管内面に侵入したり、鋼管外面に不純な酸化膜が形成されたりする問題もあった。

【0009】このため、前記特開平 3-111552 号公報には、ステンレス鋼管の両端にガス導入用の中空保持体を設け、管の片側からガスを供給するとともに、反対側から吸引するようにして、炉内に挿入された管外面に酸化性のガスが流入しない装置を開示しているが、ステンレス鋼管を処理炉内に固定して処理するバッチ式の

装置であり、炉内の雰囲気のパージやベーキング、酸化処理後の冷却処理が必要であり、温度 500~600 度の比較的低温で長時間加熱して酸化処理するものであり、作業効率が低く、バッチ処理ごとの被膜の特性変動などの問題があった。本発明は、長尺ステンレス鋼管内面に不動態被膜を形成する方法において、高温で不動態被膜を形成し、かつ強制冷却する工程を簡易な手段を用いて連続化することにより作業効率の著しい向上と高性能の均一な被膜の形成を図ることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、連続処理方法を採用して上記課題を解決したものであり、ステンレス鋼管内面に不動態被膜を形成する方法において、鋼管を長手方向に加熱炉に挿入して該炉内を前進させながら昇温加熱、均熱、降温冷却し、均熱部において被膜形成を行うようにし、その際、鋼管の後端に装着した可撓性ガス管から鋼管内面に被膜形成処理ガスを供給し、鋼管の端部が該炉の挿入側の一定の位置まで前進したときに該ガス管を外して、鋼管の後端部と該炉内に挿入する次の鋼管の先端部とを鋼管内部を塞ぐことがないようにジョイント部材で接続し、該次の鋼管に装着したガス管から該次の鋼管内部に被膜形成処理ガスを再度供給し、この一連の操作を繰り返すことにより複数の鋼管を連続的に繋げて加熱炉に挿入しながら繋がった複数の鋼管内面に被膜形成処理ガスを流通させ、炉の排出口に達した鋼管の先端から該処理ガスを排出するようにして、炉内に連続挿入される鋼管内面に不動態被膜を形成することを特徴とするステンレス鋼管内面の被膜形成方法を提供する。冷却は、マッフル管の外側に水冷槽を設け、マッフル管内を移動中のステンレス鋼管を強制冷却することが望ましい。

【0011】ステンレス鋼管としてフェライト系ステンレス鋼管を対象とする場合は、例えば、被膜形成処理ガスが露点 -50℃~-63℃に制御された H<sub>2</sub> ガスまたは H<sub>2</sub> + Ar 混合ガスであり、均熱温度を 700~1100℃として Cr 酸化物を主体とする優れた被膜を形成できる。被膜形成処理ガスの組成は、例えば、水蒸気 1~300 体積 ppm、水素 10~99.9999 体積%を含有した H<sub>2</sub> ガスまたは H<sub>2</sub> + Ar などの不活性ガスとの混合ガスである。また、ステンレス鋼管として、Al + Si を 1~6% 含有するステンレス鋼管を用い、被膜形成処理ガスが露点 -55℃~-70℃に制御された H<sub>2</sub> ガスまたは H<sub>2</sub> + Ar 混合ガスであり、均熱温度を 600~1200℃として Al 酸化物および/または Si 酸化物を主体とする優れた被膜を形成できる。加熱炉として、マッフル炉を用い、マッフル管内に H<sub>2</sub> ガス等の不活性ガスを流してステンレス鋼管外面を光輝焼鈍仕上げすることができる。

【0012】本発明の方法に使用する被膜形成処理ガス供給装置は、ガス成分調整器、該ガス成分調整器に接続

したガス供給用の可撓性ガス管、該可撓性ガス管の先端に接続されてなりステンレス鋼管の後端に着脱自在に装着されるガス供給口からなるガス供給装置が好適である。ステンレス鋼管の端部同士を接続するには、鋼管同士の後端と先端を中空筒状のジョイントに嵌挿し、ジョイントをかしめることのできる部材が最適であるが、鋼管内部を塞ぐことがないようなジョイント部材であれば、適宜の構造のものでよい。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明のステンレス鋼管内面の不動態被膜形成方法の実施の形態を詳述する。図1は、本発明の方法を実施するための装置の全体概念図である。図2の(A)は、図1のX-X線断面図である。図2の(B)は、図1のY-Y線断面図である。図3は、ステンレス鋼管の端部に着脱自在に装着するガス供給口の構造を示す断面図である。図4は、ステンレス鋼管の接続に好適なジョイントの一例を示す断面図である。図5は、本発明の方法の一実施態様におけるステンレス鋼管の昇温、均熱、降温の温度パターンを示す。

【0014】本発明の不動態被膜形成方法に使用する加熱炉としては、マッフル炉1として公知のタイプの炉に水冷帯を付設したものが適する。図1に示すように、被処理材であるステンレス鋼管2をコンベヤロール3など公知の搬送手段により管長手方向に水平にマッフル炉1のマッフル管4の入り口に搬送し、マッフル管4内を進行するエンドレスコンベヤベルト5上に移載させてマッフル管4内を前進させる。マッフル管4の大きさ、鋼管2の径に応じて、適宜複数本の鋼管2をベルト5上に並列に並べて搬送し、マッフル炉1内に並列に挿入する。

【0015】マッフル炉1は、図2の(A)に断面を示すように、マッフル管4の上下に電熱ヒータ6、6を配置し、マッフル管4内に適宜温度計7を挿入するなどの手段により炉内温度を計測制御する。マッフル炉1の加熱帯Hに隣接して鋼管2の強制冷却用の水冷帯Cを設ける。水冷帯Cは、例えば、図2の(B)に断面図を示すように、マッフル管4の全体を水冷槽8内に配置して鋼管2をコンベヤベルト5で搬送しながら水冷帯Cで間接的に冷却する。加熱されたままステンレス管が炉外へ出ると外面が大気によって酸化されるので、加熱帯の後に水冷帯を設けて外面の酸化反応が起こらない程度の温度まで強制冷却した後炉外へ排出する。水冷帯Cの近傍に設けた供給孔9からH<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガスを雰囲気ガスとしてマッフル管4内に流す。マッフル管4の入り口、出口はフレームカーテンでシールする。

【0016】鋼管2の挿入側のマッフル炉1の近傍に被膜形成処理ガスを供給するためのガス調整器10を配置する。ガス調整器10は所定のガスを供給する図示しないガス供給源と接続する。またガス調整器10には、流量計11、露点計12などの所要の計器を介して、調整

後の被膜形成処理ガスを鋼管2の内部へ供給するための可撓性のガス供給チューブ13を接続する。図3に示すように、ガス供給チューブ13の先端部のガス供給口14は、差し込み口の先端部と筒状部材16との間にゴムリング17を介在させ、その弾力を利用して気密に装着する。ガス供給口14にボルト18で回動可能に軸支した長円形回転板19と長円形板20を組み合わせた着脱機構を用い、回転板19を回転させて長円形板20を鋼管2の軸方向に移動可能とすることにより着脱自在とする。供給口14の構造および着脱機構は、これに限定されず、着脱自在で気密性が保たれる構造、機構であれば、適宜のものを使用できる。

【0017】本発明の不動態被膜を形成する方法の工程を以下に説明する。ダミー材となる鋼管を複数本接続してその先端がマッフル炉の出口に達するまで前進させる。被膜を形成する最初のステンレス鋼管2をコンベヤロール3で搬送する。図4に示すように、該鋼管2の先端には予めジョイント15を接続してカシメておく。また、該鋼管2の後端には、ガス供給口14を予め装着し、バルブV2は閉じておく。次いで、先行するダミー材に装着したガス供給口14をバルブV1は開けたまま取り外してからバルブV1を閉じる。該鋼管2に装着したガス供給口14のバルブV2を開いて、該鋼管2の先端にカシメたジョイント15を移動中のダミー材の後端に挿入してダミー材側のジョイント部分をカシメて接続作業を終了する。ダミー材にジョイント15を挿入すると同時に、ガス供給口14から被膜形成処理ガスが鋼管2の内部に流れる。

【0018】ダミー材と繋がった該鋼管2はコンベヤベルト5に移載され、マッフル炉1に挿入され、該鋼管2内にガスが流れながらマッフル管4内を前進する。該鋼管2の前進につれてガス供給口14は、鋼管2の後端に装着されたままマッフル炉1の入り口近くまで前進するので、ガス供給チューブ13は可撓性のあるものとし、ガス供給口14の移動を可能とする。最初のステンレス鋼管2の後端がマッフル炉1の入り口近くの一定の位置まで前進したときに、上記ダミー材後端との接続と同様な手順で、該ガス供給口14のバルブV2を開けたまま該鋼管2から外して、バルブV2を締める。そして、予め先端にジョイント15をカシメ、かつ後端には予めガス供給口14を装着した次のステンレス鋼管2を先行する鋼管2の端部と接続する。鋼管同士の接続により鋼管の内面へ被膜形成処理ガスが再度流れ出す。

【0019】この操作を繰り返すことにより、マッフル炉1内にはジョイント15により接続された複数本のステンレス鋼管2、2、2・・・が繋がって前進し、最後部のステンレス鋼管2の後端に装着されたガス供給口14から鋼管2の内側に被膜形成処理ガスが供給される。最初の鋼管2と次の鋼管2のジョイント15がマッフル炉1の排出口の外部へ達したらジョイント15を外す。

被膜形成処理ガスは繋がった複数本のステンレス鋼管 2、2、2・・・の最前部の鋼管の先端より排出され、ジョイント 15 を外すと次の鋼管の先端より排出されることになる。内面に不動態被膜が形成された鋼管 2 は排出側コンベヤ（図示せず）で次工程へ搬送する。ジョイント 15 としては、鋼などの金属製中空筒状体で、両鋼管 2、2 の端面の接触部から鋼管外面側へ被膜形成処理ガスが漏洩しない程度にカシメることのできるものであればよい。図 4 では、ジョイントを鋼管の内部に挿入する例を示しているが、鋼管の外部に挿入するものでもよい。

【0020】ステンレス鋼管 2 を微量の水分を含む処理ガス雰囲気中で高温に加熱して水蒸気処理して Cr 酸化物を主体とする不動態被膜を形成する方法は、耐蝕性被膜の形成方法として優れた方法である。この方法を実施するには、上記ガス調整器 10 は、水分添加器とする。水分添加器自体は、公知のものでよい。水分添加器には、図示しない供給源から H<sub>2</sub> ガスを供給する。H<sub>2</sub> および不活性ガスの含有量は流量制御器により、水蒸気は露点を計測して水蒸気添加器により調整する。処理ガスの流量は、ステンレス鋼管の内径、加熱炉の均熱部の長さ、鋼管が均熱部を通過する時間、酸化性ガス中の水蒸気および／または酸素濃度に応じて適切な不動態膜を形成するに好適な値を定める。

【0021】本発明は、フェライト系ステンレス鋼管の内面を露点 -50 ～ -63℃、温度 850 ～ 1000℃ で処理して Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主体の酸化被膜を形成する方法に特に適する。この場合、鋼管内面に流す被膜形成処理ガスの組成は、例えば、水蒸気 1 ～ 300 体積 ppm、水素 10 ～ 99.9999 体積% を含有した H<sub>2</sub> ガスまたは H<sub>2</sub> + Ar などの不活性ガスとの混合ガスである。

【0022】また、ステンレス鋼管として、Al + Si を 1 ～ 6% 含有するステンレス鋼管を用い、被膜形成処理ガスが露点 -55℃ ～ -70℃ に制御された H<sub>2</sub> ガスまたは H<sub>2</sub> + Ar 混合ガスであり、均熱温度を 600 ～ 1200℃ として Al 酸化物および／または Si 酸化物を主体とする優れた被膜を形成できる。この場合、鋼管内面に流す被膜形成処理ガスの組成は、酸素ガスおよび／または水蒸気ガスからなる弱酸化性ガスが適する。マッフル管 4 内には H<sub>2</sub> ガスを流すことにより光輝焼鈍できる。Al + Si を 1 ～ 6% 含有するステンレス鋼管の組成は、Cr: 12 ～ 30, Ni: 0 ～ 35, Al + Si: 1 ～ 6%, Mo: 0 ～ 3, C ≤ 0.03, Mn ≤ 0.2, P ≤ 0.03, S ≤ 0.01, N ≤ 0.05, O ≤ 0.01, Fe 残部からなる。

【0023】炉内を移動するステンレス鋼管は、図 6 に示すように加熱帯で昇温され所定の均熱温度で一定時間加熱される。複数の鋼管を連続的に繋げて加熱炉に挿入しながら繋がった複数の鋼管内面に被膜形成処理ガスを

流通させ、炉の排出口に達した鋼管の先端から該成処理ガスを排出するようにしても、酸化反応はこの均熱部分のみで起こる。ステンレス鋼管が均熱部以外にあるときには被膜形成反応は起きない。

【0024】

【実施例】実施例 1

ステンレス鋼管として下記の組成を有するフェライト系ステンレス鋼管を用いた。C ≤ 0.01, Si ≤ 0.1, Mn ≤ 0.05, S ≤ 0.002, Ni ≤ 0.05, Cr 26/27, Mo 0.8/1.2, Al ≤ 0.01, O ≤ 0.005, Fe 残部。鋼管のサイズは、長さ 4000mm、外径 6.35mm、内径 4.35mm であった。半導体製造装置用クリーンガス配管には、通常、内面を電解研磨などで 0.7 ミクロン以下の鏡面に仕上げ研磨したステンレス鋼管が用いられており、本実施例でも、シームレスステンレス鋼管内面を内面粗さ R<sub>max</sub> ≤ 0.7 ミクロンに仕上げ研磨したものをを用いた。

【0025】上記サイズのステンレス鋼管 4 本を並列にコンベアロールに並べ、マッフル炉に供給した。マッフル炉の入り口と出口の間の距離が約 20m の炉を用い、加熱帯は約 6m、冷却帯は約 10m とした。したがって、マッフル炉内には 1 列 5 本の鋼管が繋がって存在することになる。鋼管を接続するジョイントとしては、図 4 に示す構造のものを使用した。被膜形成処理ガスとしては、H<sub>2</sub> ガスを用い、水分添加器で露点 -53℃ に調整し、流量 10 リットル/分でガスを鋼管内に供給した。また、マッフル管内には H<sub>2</sub> を流量 7m<sup>3</sup>/分で供給した。ステンレス鋼管は加熱帯で約 5 分で約 900 度に昇温され、該温度に 10 分以上維持し均熱されるように搬送速度制御と電熱ヒータの温度制御を行った。また、均熱後約 5 分で室温に降温するように冷却した。この不動態被膜形成処理により、長さ 4m の鋼管 1 本の被膜の形成に要する処理時間は 20 分であった。鋼管内面には被膜厚さ約 300 オングストロームの均一な金色の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主体とする酸化被膜が形成され、外面は光輝仕上げ面となった。

【0026】

【発明の効果】本発明は、マッフル炉などの従来公知の加熱炉の構造を格別変更することなく長尺ステンレス鋼管を、炉内で高温、短時間加熱処理するものであり、被膜形成ガス供給用チューブおよびガス供給口手段と、鋼管のジョイント部材を用いるのみで連続処理を可能としたので、効率的で生産性が大である。また、鋼管外面に酸化性ガスを漏洩せずに鋼管内面のみを被膜形成処理雰囲気とするものであるから、内面のみの不動態被膜を形成し、外面を光輝焼鈍仕上げした光沢面とすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の装置の全体概念図である。

【図2】 (A) は、図1のX-X線断面図であり、  
(B) は、図1のY-Y線断面図である。

【図3】 ステンレス鋼管の端部に着脱自在に装着するガス供給口の構造を示す断面図である。

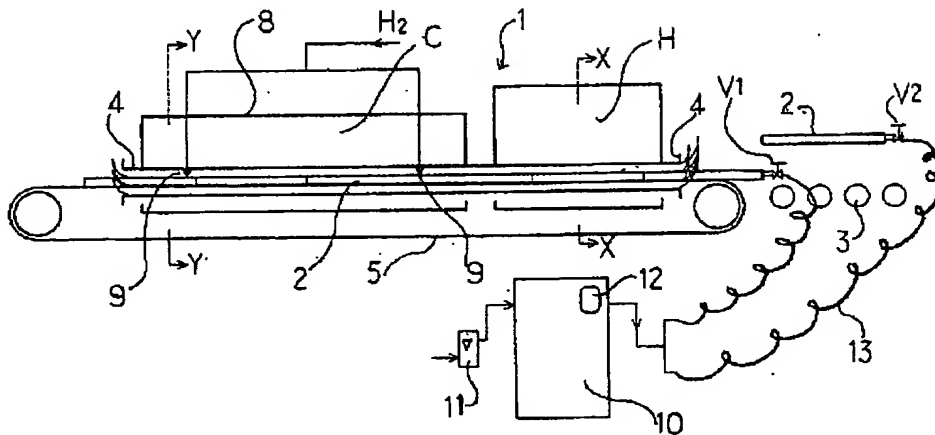
【図4】 ステンレス鋼管の接続に好適なジョイントの一例を示す断面図である。

【図5】 本発明の方法の一実施態様の昇温、均熱、降温の温度パターンを示す図である。

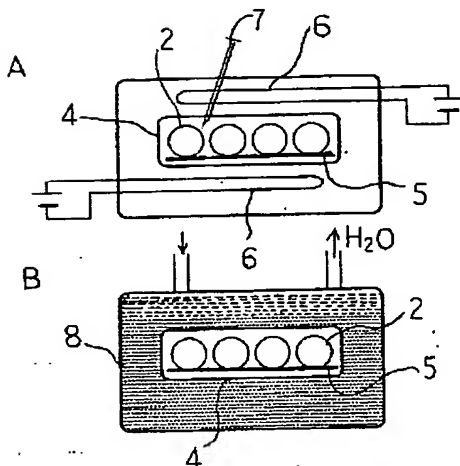
【符号の説明】

- 1 マッフル炉
- 2 ステンレス鋼管
- 4 マッフル管
- 10 ガス調整器
- 14 ガス供給口
- 15 ジョイント

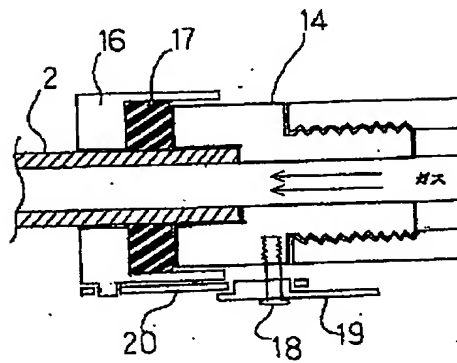
【図1】



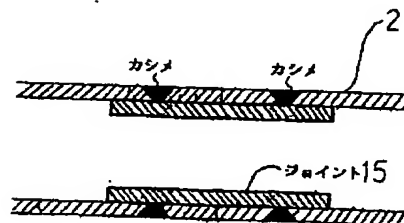
【図2】



【図3】

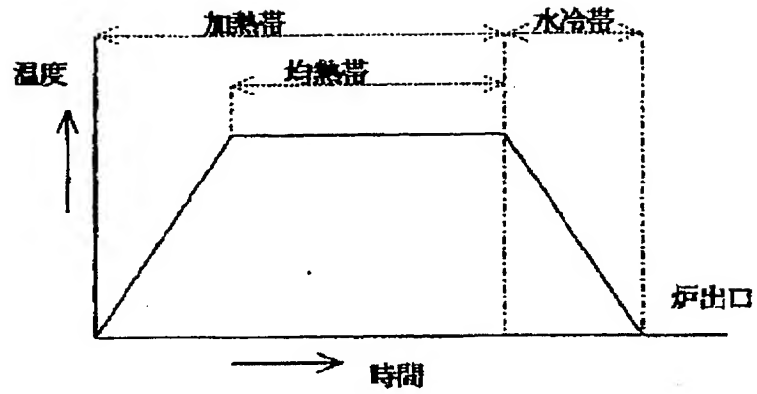


【図4】





【図 5】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 2 2 C 38/44

識別記号

F I

C 2 2 C 38/44

